

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09C 1/62 C09C 3/10

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96194273.8

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1093155C

[22] 申请日 1996.5.29 [21] 申请号 96194273.8
[30] 优先权
[32] 1995.5.30 [33] JP [31] 131828/95
[86] 国际申请 PCT/JP96/01450 1996.5.29
[87] 国际公布 WO96/38506 日 1996.12.5
[85] 进入国家阶段日期 1997.11.28
[73] 专利权人 旭化成金属株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 高濑俊介 今里安信 速水进治
[56] 参考文献
US4750940 1988. 6.14 C09C1/64
审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 杨宏军

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 0 页

[54] 发明名称 新的涂敷树脂的金属颜料和采用此颜料的金属涂料

[57] 摘要

一种涂敷树脂的金属颜料,以及采用该涂敷树脂的金属颜料的金属涂料,该颜料可形成具有优良的耐气候性、耐化学品性以及光泽性的并且在水基涂料中具有优良的贮藏稳定性的金属涂膜;使用下述(A)、(B)、(C)三种原料制成,其中(A)为从自由基聚合性不饱和羧酸、和/或带有自由基聚合性双键的磷酸或磷酸的单酯或二酯、和/或带有自由基聚合性双键的偶合剂中选择的至少一种,(B)为带有3个以上自由基聚合性双键的单体,(C)为聚合引发剂,首先加入(A)处理金属颜料之后,将(B)与(C)中至少一种缓缓追加加入,在金属表面形成聚合的树脂层。

权 利 要 求 书

1、一种涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，使用下述(A)、(B)、(C)三种原料，其中(A)为从自由基聚合性不饱和羧酸、和/或带有自由基聚合性双键的磷酸或磷酸的单酯或二酯、和/或带有自由基聚合性双键的偶合剂中选择的至少一种，(B)为带有3个以上自由基聚合性双键的单体，(C)为聚合引发剂，首先加入(A)处理金属颜料之后，将(B)与(C)中至少一种缓缓追加加入，在金属表面形成聚合的树脂层，

其中，(A)中的自由基聚合性不饱和羧酸的用量相对于100重量份金属颜料为0.01~10重量份，带有自由基聚合性双键的磷酸或磷酸的单酯或二酯的用量相对于100重量份金属颜料为0.01~30重量份，带有自由基聚合性双键的偶合剂的用量相对于100重量份金属颜料为0.01~30重量份，带有自由基聚合性双键的偶合剂的用量相对于100重量份金属颜料为0.01~20重量份；(B)的用量相对于金属颜料的金属成分100重量份为2~50重量份；(C)的用量相对于100重量份带有3个以上自由基聚合性双键的单体为0.1~50重量份。

2、根据权利要求1记载的涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，作为(B)的带有3个以上自由基聚合性双键的单体为带有3个自由基聚合性双键的单体与带有4个以上自由基聚合性双键的单体的混和物，其中带有4个以上自由基聚合性双键的单体的重量比为10~60%。

3、根据权利要求1记载的涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，(B)与(C)中至少一种的追加加入时间为聚合时间的20%以上。

4、根据权利要求2记载的涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，(B)与(C)中至少一种的追加加入时间为聚合时间的20%以上。

5、根据权利要求1记载的涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，带有4个以上自由基聚合性双键的单体的各官能团的分子量为30以上200以下。

6、根据权利要求2记载的涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，带有4个以上自由基聚合性双键的单体的各官能团的分子量为30以上200

以下。

7、根据权利要求 3 记载的涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，带有 4 个以上自由基聚合性双键的单体的各官能团的分子量为 30 以上 200 以下。

8、根据权利要求 4 记载的涂敷树脂的金属颜料，其特征在于，带有 4 个以上自由基聚合性双键的单体的各官能团的分子量为 30 以上 200 以下。

9、含有权利要求 1 至 8 中任一项记载的涂敷树脂的金属颜料的金属涂料。

新的涂敷树脂的金属颜料和采用此颜料的金属涂料

本发明涉及一种新的涂敷树脂的金属颜料，详细地说，涉及一种涂敷树脂的金属颜料，该颜料在作为涂料颜料使用时，可提供具有优良的耐化学品性、光泽、耐气候性的金属涂膜，且在水基涂料中具有优良的贮藏稳定性。此外，本发明还涉及一种由上述树脂涂敷金属颜料、涂料用树脂以及稀释剂组成的新型金属涂料，详细地说，涉及一种可提供具有优良耐化学品性、光泽、耐气候性的金属涂膜且具有极其优良的贮藏稳定性的涂料。

长久以来，金属颜料被用于金属涂料、印刷油墨、掺和到塑料等中，以在重视金属感时取得美观效果。

然而，采用现有的金属颜料得到的涂膜或树脂成型品，其耐酸、耐碱等耐化学品性以及耐水性不充分，此外还有耐气候性低劣的缺点。即，经过一段时间之后涂面变色、光泽降低，因此它们的使用用途受到限制，因此强烈希望提供一种耐化学品性和耐气候性优良而且贮藏稳定性也优良金属颜料。

作为此课题的改善方案，提出了在金属颜料成分上实施树脂涂敷的方案。

已知有将铝糊分散在溶解有乙烯型不饱和单体的有机溶剂中，通过在与聚合引发剂的共存下加热，从而得到耐化学品性优良的涂敷树脂的铝糊（特开昭 51-11818 号公报）。然而，按照该方法制造的涂敷树脂的铝糊不具有充分的耐化学品性，未达到实用水平。

另外，有将铝糊在有机溶剂中分散后，首先吸附自由基聚合性不饱和羧酸等，然后通过由具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体生成的聚合物涂敷表面的方法的提案（特公平 1-49746 号公报）。此方法为实现充分的耐碱性，必须添加相当量的涂敷树脂的单体，与此同时，不仅光泽降低，也有金属感显著不同的问题。

此外，特开平 7-3185 号公报中，记载了通过涂敷硅氧烷以及涂敷在上

述硅氧烷涂敷物中由共价键形成三维交联的合成树脂而构成的金属颜料。然而，此金属颜料仍不能认为具有充分的耐化学品性。

此外，上述涂敷树脂的铝糊以及未涂敷树脂的铝糊在水性介质中使用时，会与水发生反应生成氢气而使金属光泽大幅度降低。因此，作为水基涂料而使用时，有必要采取排放气体等对策。

以提高涂敷树脂膜的均匀性、平滑性为目的，有提案提出利用自由基聚合性单体与低聚物的共聚物进行涂敷的方法（特开昭 64-40566 号公报）。该方法中也存在作为水基涂料使用时产生大量氢气的问题，而且，由于金属光泽大幅降低，在贮藏稳定性方面存在问题。

本发明人等为了解决现有金属颜料存在的问题，经深入研究，结果发现：从自由基聚合性不饱和羧酸、具有自由基聚合性双键的磷酸或磷酸的单酯或二酯、以及具有自由基聚合性双键的偶合剂中选择至少一种，向其中连续添加 1 分子中含有 3 个以上自由基聚合性双键的单体以及聚合引发剂，或者向其中连续追加添加具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体或聚合引发剂中的任意一种，用经过上述操作之后得到的共聚物对金属颜料表面进行树脂涂敷，可以达到目的，于是完成了本发明。

即，本发明具有如下特征：

（1）由下述（A）、（B）、（C）三种原料得到的涂敷树脂的金属颜料，其中（A）为从自由基聚合性不饱和羧酸、和/或具有自由基聚合性双键的磷酸或磷酸的单酯或二酯、和/或具有自由基聚合性双键的偶合剂中选择的至少一种；（B）为具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体；（C）为聚合引发剂，首先加入（A）处理金属颜料之后，缓慢追加添加（B）与（C）中的至少一种，从而在金属表面形成聚合的树脂层。

（2）上述（1）中记载的涂敷树脂的金属颜料，其中作为（B）的具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体为具有 3 个自由基聚合性双键的单体与具有 4 个以上自由基聚合性双键的单体的混合物，且该具有 4 个以上自由基聚合性双键的单体的量相对于前述具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体的总量为 10 重量%-60 重量%。

（3）上述（1）或（2）中记载的涂敷树脂的金属颜料，其中添加

上述 (B) 与上述 (C) 的至少一种的时间为总聚合时间的 20% 以上。

(4) 上述 (1) - (3) 中任一项记载的涂敷树脂的金属颜料, 其中具有 4 个以上自由基聚合性双键的每个单体的官能团的分子量为 30 以上, 200 以下。

(5) 上述 (1) - (4) 中任一项记载的涂敷树脂的金属颜料, 其耐碱性为 2.0 以下。

(6) 含有上述 (1) - (5) 中任一项记载的涂敷树脂的金属颜料的金属涂料。

(7) 涂敷树脂的金属颜料的制法, 其特征为, 采用下述 (A)、(B)、(C) 三种原料, 其中 (A) 为从自由基聚合性不饱和羧酸、和/或具有自由基聚合性双键的磷酸或膦酸的单酯或二酯、和/或具有自由基聚合性双键的偶合剂中选择的至少一种; (B) 具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体; (C) 聚合引发剂, 首先加入 (A) 处理金属颜料, 之后, 缓缓追加添加 (B) 与 (C) 中的至少一种, 从而在金属表面形成聚合的树脂层。

由本发明所得的涂敷树脂的金属颜料, 表现出以往没有的卓越的耐化学品性, 同时可以保持原料金属颜料带有的光泽, 而且具有优良的贮藏稳定性。

作为本发明中所使用的金属颜料, 包含铝、铜、锌、铁、镍、和/或它们的合金, 可举出铝作为优选。其形状可为片状、球状、针状等粒状。金属颜料的优选粒度依用途而异。涂料用、印刷用时, 平均粒径优选为 $1\sim 10\mu$ 左右, 掺和到塑料中时, 优选为约 $1\sim 200\mu$ 左右, 对这些范围没有特别的限制。

作为本发明中的自由基聚合性不饱和羧酸, 有丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸等, 使用其中一种或一种以上的混合物。其使用量可因该金属颜料的种类与特性、特别是金属颜料的表面积的不同而异, 但一般说来, 相对于金属颜料, 为 0.01 重量份 \sim 10 重量份之间, 更优选为 0.1 重量份 \sim 5.0 重量份之间。不足 0.01 重量份时, 本发明的效果, 即耐碱性或耐酸性等耐化学品性不能良好地发挥, 此外, 当具有 3 个以上自由基聚合性双键的单体在金属颜料表面聚合时, 有聚合体系胶化、不能进行搅拌的情况

发生。另外，使用多于10重量份时，耐化学品性等的效果也不增大。

作为本发明中的带有自由基聚合性双键的磷酸或膦酸酯，可用磷酸或膦酸的单酯或二酯，具体例如：磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯，磷酸二-2-甲基丙烯酰氧基乙酯，磷酸三-2-甲基丙烯酰氧基乙酯，磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯，磷酸二-2-丙烯酰氧基乙酯，磷酸三-2-丙烯酰氧基乙酯，磷酸二苯基-2-丙烯酰氧基乙酯，磷酸二丁基-2-甲基丙烯酰氧基乙酯，磷酸二辛基-2-丙烯酰氧基乙酯，磷酸 2-甲基丙烯酰氧基丙酯，双(2-氯乙基)乙烯基膦酸酯，二烯丙基二丁基膦酰琥珀酸酯等，可使用其中一种或两种以上的混合物。

带有自由基聚合性双键的磷酸或膦酸酯中，优选者为磷酸单酯。其原因可认为是因为磷酸根带有 2 个 OH 基，因此在铝离子表面的固定较为牢固，更优选的磷酸单酯为带有甲基丙烯酰氧基以及丙烯酰氧基的单酯，如磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯，磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯。

其使用量，可因金属颜料的种类与特性、特别是其表面积而各异，一般说来，相对于 100 重量份该金属颜料，为 0.01 重量份至 30 重量份之间。更优选为 0.1 重量份~20 重量份。不足 0.01 重量份时，本发明的效果，即耐碱性等耐化学品性不能良好地发挥，使用多于 20 重量份，也不能期待效果会有增大。

作为本发明中的带有自由基聚合性双键的偶合剂，有硅烷型偶合剂，钛酸酯型偶合剂，铝型偶合剂等。

作为硅烷型偶合剂，例如有 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷等。

作为钛酸酯型偶合剂例如有异丙基异硬脂酰二丙烯酰钛酸酯等。

作为铝型偶合剂例如有二异丙酸乙酰烷氧基铝，铝酸盐等。

所使用的带有自由基聚合性双键的偶合剂的量依金属颜料的种类与特性、特别是表面积而异，一般相对于 100 重量份金属颜料，为 0.01 至 20 重量份之间。更优选为 0.1 重量份~10 重量份之间。不足 0.01 重量份时，发明的效果，即耐碱性等耐化学品性不能良好地发挥，使用超过 20 重量份

时效果也不会增大。

一般处理金属颜料时，为防止金属颜料自身与水的反应，期望于惰性溶剂中进行处理。

因为自由基聚合性不饱和羧酸、和/或带有自由基聚合性双键的磷酸、磷酸的单酯或二酯在惰性溶剂中的溶解度高，可以比较容易地均匀分散，所以耐化学品性好，不易在水基涂料中产生贮藏稳定性下降的问题，故优选。

作为本发明中的带有3个以上自由基聚合性双键的单体(B)，可举出三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷六丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二-季戊四醇六丙烯酸酯等，可以使用其中一种或一种以上的混合物。

本发明中的带有3个以上自由基聚合性双键的单体(B)中带有4个以上自由基聚合性双键的单体，优选者为二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二-季戊四醇六丙烯酸酯。

本发明中的带有3个以上自由基聚合性双键的单体(B)的使用量，相对于金属颜料的金属成分100重量份，为2重量份至50重量份之间，更优选为3重量份~40重量份。不足2重量份时，发明的效果，即耐化学品性低，超过50重量份，也不能期望效果有所增加，而且亮度、光泽等金属涂料的基本特性会降低，难于用于实用。

并用带有3个自由基聚合性双键的单体与带有4个以上自由基聚合性双键的单体作为本发明中的带有3个以上自由基聚合性双键的单体(B)时，可以增强本发明效果。其比例，相对于带有3个以上自由基聚合性双键的单体(B)的总量，带有4个以上自由基聚合性双键的单体为10~60重量%，更优选为20%~50重量%。并用带有4个以上自由基聚合性双键的单体表现出卓越的耐酸性以及耐碱性等耐化学品性的性能。此外，带有4个以上自由基聚合性双键的单体，为进一步增强上述效果，优选其各官能团的分子量为30以上、200以下，其原因虽不清楚，但认为是由于高度的三维交联造成的。

在不损害本发明效果的范围内，也可以使用 1 分子中带有 1 至 2 个聚合性双键的单体。例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯等丙烯酸酯类、甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯类、丙烯腈、丁烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯等。可以使用其中 1 种或一种以上的混和物。其使用量相对于 100 重量份金属颜料为 0.1 重量份至 10 重量份之间。使用量超过 10 重量份，发明的效果，即，使用所得的涂敷树脂的金属颜料，制成金属涂膜时，特性降低，而且金属颜料的耐热稳定性也降低，难于用于实用。本发明的涂敷树脂的金属颜料通过以下方法得到：首先将未处理的金属颜料分散于有机溶剂中，之后边加温，边搅拌，边加入 (A) 对金属颜料表面进行处理，(A) 为从自由基聚合性不饱和羧酸、带有自由基聚合性双键的磷酸、膦酸的单或二酯以及带有自由基聚合性双键的偶合剂中选择的至少一种；然后一边缓缓连续添加 (B) 和 (C) 中的至少一种，其中 (B) 为带有 3 个以上自由基聚合性双键的单体，其中 (C) 为聚合引发剂一边进行聚合，从而在金属颜料表面形成树脂层。

首先将未处理的金属颜料于有机溶剂中分散后，加温同时搅拌，同时加入 (A) 进行处理时，虽没有特别限定，但在有机溶剂中的金属颜料的重量浓度优选为 1 ~ 30 %。不足 1 % 时，虽可均匀分散，但处理的溶剂量过大，其后的去除过程费力，所以不好。超过 30 %，金属颜料的分散容易变得不均匀，也不是优选。另外，此处理优选温度为 40 °C ~ 150 °C，时间范围为 5 分钟 ~ 10 小时。低于 40 °C 时，需另耗费时间将温度升至 (B) 的聚合温度，高于 150 °C 时，必须认真考虑有机溶剂蒸气的易着火问题，都不优选。另外，如果处理时间不足 5 分钟，则 (A) 的扩散容易变得不充分，如超过 10 小时，则效果不会增加，只会耗费时间，故不优选。

然后一边缓缓地连续地添加 (B)：带有 3 个以上自由基聚合性双键的单体与 (C)：聚合引发剂中的至少一种，一边进行聚合，使金属颜料表面形成树脂层。本发明中，连续地追加加入 (B) 与 (C) 中的至少一种是重要的。具体地说，可以同时缓缓加入 (B) 与 (C)，或先加入 (C)，

然后缓缓加入 (B)，或先加入 (B)，然后缓缓加入 (C)，任何方式均可。本发明中，可以认为通过连续地追加加入 (B) 与 (C) 中的至少一种进行聚合，可以在金属表面形成三维的高度交联的树脂层。对聚合温度没有特别限制，优选为 60℃ ~ 150℃，为提高聚合效率，期望在氮气、氦气等惰性气氛下进行。另外，连续添加时，优选将 (B)、(C) 以有机溶剂等稀释后，采用定量给料系以一定速度加料，加料时间即追加添加时间，优选为聚合时间的 20% 以上。聚合时间没有特别限制，为 2 小时 ~ 10 小时的范围。在此，聚合时间是指从 (B) 和 (C) 同时存在于反应体系中开始，到 (B) 的未反应物少于 1% 时的时间。加料时间不足聚合时间的 20% 时，连续添加的效果小，不优选。此外，为减少反应时间，优选加料时间为聚合时间的 90% 以下，为进一步缩短反应时间，提高生产率，期望为 70% 以下。

本发明所得涂敷树脂的金属颜料与处理前的金属颜料相比，其比表面积有所增加，但与现有方法所制得的涂敷树脂的金属颜料相比，其特征在于比表面积增加幅度大幅度减小，吸油量也减少。其原因，考虑是由于在金属表面形成的树脂层较均匀，而且形成了高度的三维交联，采用本发明的涂敷树脂的金属颜料的涂膜表现出优良的耐化学品性、光泽、耐气候性等特性。

本发明中，聚合时使用的有机溶剂可为己烷、庚烷、戊烷、矿油精等脂肪族烃，苯、甲苯、二甲苯、溶剂石脑油等芳香族烃，四氢呋喃、二乙醚等醚类，乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类。

本发明所用的聚合引发剂，为一般已知的自由基发生剂，有过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、双-(4-叔丁基环己基)过氧化碳酸酯等过氧化物类，以及 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮双-2, 4-二甲基戊腈等偶氮化合物。其使用量在本发明中没有特别限制，相对于 100 重量份带有 3 个以上自由基聚合性双键的单体，为 0.1 重量份 ~ 50 重量份。

本发明的涂敷树脂的金属颜料在用于涂料中时，其涂膜表现出极其优良的耐碱性特性。这被认为是由于在金属颜料表面涂敷有高度的三维交联的树脂层，碱即使侵入涂膜内部，也难以到达金属颜料表面的原因，如本

发明的实施例所示，耐碱性的值为 0.01 ~ 2.0。

本发明的金属涂料可作为溶剂型涂料或水基涂料等而使用，主要含有 3 种基本成分，即 (a) 涂料用树脂、(b) 涂敷树脂的金属颜料、以及 (c) 稀释剂。

作为溶剂型涂料的涂料用树脂，可任意使用现有金属涂料所用的涂料用树脂，例如丙烯酸树脂、醇酸树脂、无油醇酸树脂、氯乙烯树脂、聚氨酯树脂、密胺树脂、不饱和聚酯树脂、尿素树脂、纤维素型树脂、环氧树脂、氟树脂等，它们可以单独或混合使用。

溶剂型涂料中使用的涂敷树脂的金属颜料的优选用量，相对于 100 重量份涂料用树脂，优选为 0.1 重量份 ~ 100 重量份，更优选为 1 重量份 ~ 50 重量份。该涂敷树脂的金属颜料不足 0.1 重量份时，作为金属涂料必要的金属光泽不足，使用超过 100 重量份时，涂料中的金属颜料量过多，涂装操作性差，而且涂膜的品质也不佳，不能实用。

作为溶剂型涂料的稀释剂，有甲苯、二甲苯等芳香族化合物，己烷、庚烷、辛烷等脂肪族化合物，乙醇、丁醇等醇类，乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类，丁酮等酮类，三氯乙烷等氯化物，乙二醇单乙醚等溶纤剂类，这些稀释剂可以单独或 2 种以上混合使用。其组成应考虑对涂料用树脂的溶解性、涂膜形成特性、涂装操作性等之后决定。

可在溶剂型涂料中加入涂料业界一般使用的颜料、染料、湿润剂、分散剂、防离析剂、均化剂、滑动剂、防起皮剂、防胶化剂、消泡剂等添加剂。

本发明颜料也可通过使用水基涂料用树脂而用于水基涂料，该水基涂料用树脂可以为水溶性树脂或水分散性树脂，它们可以单独使用或以混和物形式使用。其种类可因目的、用途而各不相同，没有特别的限制，一般有丙烯酸型、丙烯酸-密胺型、聚酯型、聚氨酯型等水基涂料用树脂，其中丙烯酸-密胺型为最常用。

水基涂料中所用的涂敷树脂的金属颜料用量，相对于 100 重量份涂料用树脂，为 0.1 重量份 ~ 100 重量份。特别优选为 1 重量份 ~ 50 重量份。该涂敷树脂的金属颜料不足 0.1 重量份时，作为金属涂料必要的金属光泽不

足，使用超过 100 重量份时，涂料中的金属颜料量过多，涂装操作性差，而且涂膜的品质也不佳，不能实用。

另外，属于该领域内通常使用的各种添加剂，如分散剂、增稠剂、防滴流剂、防霉剂、紫外线吸收剂、成膜助剂、表面活性剂、其他有机溶剂、水等，只要其种类及数量无损于本发明的效果，可以任意添加。

本发明所指的金属涂料，除溶剂型涂料、水基涂料外，也可为其常用涂料，例如粉体涂料等。

以下，举出本发明的实施例，本发明并不受这些实施例的限制。另外，本实施例所采用的试验方法以及测定方法如下所述。

(1) 评价用涂板的制作

使用涂敷树脂的铝糊，按表 1 所示涂料配比配制评价耐碱性用的金属涂料。

表 1 涂料配比 (重量份)

涂敷树脂的铝糊 (换算为不挥发成分)	9
稀释剂*1	40
丙烯酸树脂*2	100
硝化纤维素树脂溶液*3	50

*1 乙酸丁酯 (30 份)、甲苯 (45 份)、异丙醇 (20 份)、
乙基纤溶剂 (5 份) 的混和物

*2 ACRYDIC A - 166 (不挥发性成分: 45 %) (大
日本油墨化学 (株) 制造, 常干型丙烯酸树脂)

*3 将 LIG 1/2 (不挥发性成分: 70 %)
(旭化成工业 (株) 制造, 工业用硝化纤维素) 用稀
释剂*1 配制的不挥发性成分占 16 % 的溶液

该涂料的粘度以上表所记的稀释剂调整至 13 秒 (FC # 4、20℃),
喷涂于 ABS 树脂板上, 涂装至膜厚为 10 μ 。之后于 50℃ 干燥 30 分钟, 制

成评价用涂板。

(2) 耐碱性的测定

将上述涂板的下半部分浸渍于装有 2.5N NaOH 水溶液的烧杯中, 20℃下放置 24 小时。试验后将涂板水洗、干燥后, 按 JIS - Z - 8722 (1982) 的条件 d (8 - d 法) 对浸渍部分与未浸渍部分测色, 按 JIS - Z - 8730 (1980) 的 6.3.2 求出色差 ΔE 。

(3) 光泽保持率

以光泽计测定上述涂板的 60 度光泽 (入射角、反射角均为 60 度)。将未处理铝糊的 60 度光泽作为 G, 涂敷树脂铝糊的 60 度光泽作为 G', 依照下式求得光泽保持率 R。

$$R = (G'/G) \times 100$$

(4) 吸油量

涂敷树脂的铝糊于 105℃加热处理 3 小时, 制得试样, 按 JIS K 6221 - 1982 的 B 法 (刮刀法) 用邻苯二甲酸二丁酯进行测定。

(5) 比表面积

通过丙酮置换除去铝糊的溶剂, 使试样成为粉末状, 以 BET1 点式比表面积计 (岛津 FLOW SORB2300) 测定成为粉末的样品的比表面积。

实施例 1

容积 1 升的四颈瓶中加入 75 克铝糊 (旭化成工业株式会社制造 MG - 51、金属成分比例 67%) 与 300 克矿油精, 通氮气下搅拌, 将内温升至 80℃。然后加入 0.375 克丙烯酸, 在 80℃下继续搅拌 30 分钟。之后, 将 2.5 克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯与 1.0 克二 - 三羟甲基丙烷四丙烯酸酯 (每个官能团分子量 116.5) 及 0.35 克 2, 2'-偶氮双 - 2, 4 - 二甲基戊腈溶于 19 克矿油精中, 用定量泵以约 0.13 克/分钟的速度将该溶液加入反应体系, 3 小时加完。然后将体系内温保持为 80℃, 使聚合时间总计 6 小时。此时, 取样, 以气相色谱测定滤液中的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的未反应量, 加入量的 99.5% 以上已反应。聚合结束后将泥浆状反应液过滤, 得到涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量 (依据 JIS - K - 5910) 为 65.0 重量%。相对于铝金属成分 100 重量份, 涂敷树脂的量为

8.3 重量份。由此结果可以推断，丙烯酸、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、2, 2'-偶氮双-2, 4-二甲基戊腈已有98%以上附着在铝表面上。

实施例 2

除将实施例 1 所用的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯与二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯替换为 3.5 克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯之外，按实施例 1 同法制得涂敷树脂的铝糊。

实施例 3

容积 1 升的四颈瓶中加入 75 克铝糊（旭化成工业株式会社制造 MG-51、金属成分比例 67%）与 300 克矿油精，通氮气下搅拌，将内温升至 60℃。然后加入 0.375 克丙烯酸，在 60℃下继续搅拌 30 分钟。之后，将 6.4 克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯与 1.6 克二-季戊四醇六丙烯酸酯（各官能团分子量 96.3）分散于反应体系内。然后将 0.8 克 2, 2'-偶氮双-2, 4-二甲基戊腈溶于 19 克矿油精中，用定量泵以约 0.08 克/分钟的速度将该溶液加入反应体系，4 小时加完。将体系内温保持为 60℃，使聚合时间总计 7 小时。聚合结束后过滤泥浆状反应液，得到涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量（依据 JIS - K - 5910）为 60.0 重量%。相对于 100 重量份铝金属成分，涂敷树脂的量为 18.2 重量份。由此结果可以推断，丙烯酸、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二-季戊四醇六丙烯酸酯、2, 2'-偶氮双-2, 4-二甲基戊腈已有 99% 以上附着在铝表面上。

实施例 4

容积 1 升的四颈瓶中加入 75 克铝糊（旭化成工业株式会社制造 MG-51、金属成分比例 67%）与 300 克矿油精，通氮气下搅拌，将内温升至 70℃。然后加入 0.4 克丙烯酸，在 80℃下继续搅拌 30 分钟。之后，将 0.5 克 1, 6-己二醇二丙烯酸酯、3.0 克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1.5 克季戊四醇四丙烯酸酯（各官能团分子量 88）以及 0.5 克偶氮双异丁腈溶于 38 克矿油精中，用定量泵以约 0.24 克/分钟的速度将该溶液加入反应体系，3 小时加完。将体系内温保持为 80℃，使聚合时间总计 6 小时。聚合结束后过滤泥浆状反应液，得到涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成

分含量（依据 JIS - K - 5910）为 62.0 重量%。相对于 100 重量份铝金属成分，涂敷树脂的量为 11.6 重量份。由此结果可以推断，丙烯酸、1，6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯以及 2，2'-偶氮双异丁腈已有 98 % 以上附着在铝表面上。

实施例 5

除将实施例 1 所用的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的量变为 1.0 克，二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯的量变为 2.5 克之外，按实施例 1 同法制得涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量（依据 JIS - K - 5910）为 60.0 %。

实施例 6

除将所用的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的量变为 2.5 克，二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯的量变为 1.0 克，以及将 0.35 克 2，2'-偶氮双-2，4-二甲基戊腈溶于 19 克矿油精中得到的溶液用定量泵以约 0.32 克/分钟的速度在 1.2 小时之内加入之外，按实施例 1 同法制得涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量（依据 JIS - K - 5910）为 65.0 %。

实施例 7

容积 2 升的四颈瓶中加入 150 克铝糊（旭化成工业株式会社制造 MG - 51、金属成分比例 67 %）以及 2-丙醇 600 克，通氮气下搅拌，将内温升至 70 ℃。然后加入乙烯基三甲氧基硅烷 7 克与精制水 7 克，搅拌 5 小时。之后，过滤泥浆状反应液，以矿油精仔细洗涤。将由此得到的铝糊 75 克与 300 克矿油精加入容积 1 升的四颈瓶中，通氮气下搅拌，将内温升至 80 ℃。之后，将 2.5 克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1.0 克二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、以及 0.35 克 2，2'-偶氮双-2，4-二甲基戊腈溶于 19 克矿油精中，用定量泵以约 0.13 克/分钟的速度将该溶液加入反应体系，3 小时加完。将体系内温保持为 80 ℃，使聚合时间总计 6 小时。聚合结束后过滤泥浆状反应液，得到涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量（依据 JIS - K - 5910）为 65.0 重量%。相对于 100 重量份铝金属成分，涂敷树脂的量为 8.3 重量份。由此结果可以推断，乙烯基三甲氧基硅烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、2，2'-偶

氮双-2, 4-二甲基戊腈已有98%以上附着在铝表面上。

实施例 8

除将丙烯酸替换为酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯(大八化学公司制造, MR-200)外, 按实施例 1 同法制得涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量(依据 JIS-K-5910)为 65.0 重量%。由此结果可以推断, 酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、2, 2'-偶氮双-2, 4-二甲基戊腈已有 98% 以上附着在铝表面上。

比较例 1

除了未进行通过加料泵连续追加添加的操作, 而是将单体(B)、聚合引发剂一起加入之外, 按实施例 1 同法制得涂敷树脂的铝糊。

比较例 2

除了未进行通过加料泵连续追加添加操作, 而是将单体(B)、聚合引发剂一起加入之外, 按实施例 2 同法制得涂敷树脂的铝糊。

比较例 3

除了将 2.5 克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1.0 克二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯及 0.35 克 2, 2'-偶氮双-2, 4-二甲基戊腈溶于 19 克矿油精中, 用定量泵以约 0.76 克/分钟的速度加入, 0.5 小时加完之外, 按实施例 1 同法制得涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量(依据 JIS-K-5910)为 60.0%。

比较例 4

除了将丙烯酸替换为 0.88 克乙烯基三甲氧基硅烷、0.06 克磷酸、0.06 克水以及 1.00 克 2-丁醇的混和物、将三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯与二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯替换为 3.5 克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 将三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯溶于 19 克矿油精中得到的溶液通过定量泵以约 0.78 克/分钟的速度加入, 0.5 小时加完之外, 按实施例 1 同法制得涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量(依据 JIS-K-5910)为 60.0%。

比较例 5

除未进行通过定量泵连续追加添加的操作，而是将三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯溶于矿油精中得到的溶液一次性加入之外，按比较例 4 同法制得涂敷树脂的铝糊。该铝糊的不挥发性成分含量（依据 JIS - K - 5910）为 60.0 %。

实施例 1 ~ 8、比较例 1 ~ 5 所得铝糊的性能如表 2 所示。

表 2 中，多官能团单体的配合比例表示在带有 3 个以上自由基聚合性双键的单体总量中带有 4 个以上自由基聚合性双键的单体所占的比例（重量比）。

表 2 铝糊性能

	多官能团单体*1的配合比例%	加料时间*2 (%)	吸油量 (克/克)	水基涂料中的贮藏稳定性*3	耐碱性 ΔE (8-d 法)	光泽保持率 (%)
实施例 1	29	50	1.42	○	0.7	91
实施例 2	0	50	1.61	○	1.7	90
实施例 3	20	57	1.56	○	0.2	90
实施例 4	33	50	1.45	○	0.3	90
实施例 5	71	50	1.70	○	2.0	89
实施例 6	29	20	1.60	○	1.0	90
实施例 7	29	50	1.31	○	0.2	92
实施例 8	29	50	1.41	○	0.6	90
比较例 1	29	0	1.82	×	2.5	88
比较例 2	0	0	1.90	×	3.0	85
比较例 3	29	8	1.84	×	2.3	88
比较例 4	0	7	1.44	○	15.0	88
比较例 5	0	0	1.44	○	17.0	88

*1 带有 4 个以上自由基聚合性双键的单体

*2 成分 (B) 和/或成分 (C) 的加料时间占聚合时间的百分比

*3 水基涂料中的贮藏稳定性

○: 气体发生量 10 毫升/克以下

×: 气体发生量 10 毫升/克以上

实施例 9

使用实施例 1 所得的涂敷树脂的铝糊与比较例 2 所得的涂敷树脂的铝糊、未经涂敷树脂处理的铝糊 (M G - 51: 旭化成工业株式会社制造) 以及氟树脂, 按照表 3 的涂料配比制成涂料之后, 以气喷涂装法涂装于铝板 (1 × 70 × 150mm) 上, 使膜厚为 30 μ 。然后 100℃ 下干燥 30 分钟, 制成氟树脂型的金属涂膜。

表 3 涂料配比 (重量份)

LUM IFURON LF 200 ^{*1}	100
铝糊 (以不挥发性成分 100 % 计)	10.2
DURANATE TPA - 100 ^{*2}	7.8
稀释剂 ^{*3}	150
合 计	268.0

*1 … 旭硝子 (株) 制造

*2 … 旭化成工业 (株) 制造

*3 … 甲苯/二甲苯/乙酸乙酯/乙酸丁酯的

重量比 = 30/20/20/30

将此金属涂膜在 20℃ 下进行耐化学品性的斑点试验, 实施 10 天, 然后评价涂膜的变色程度。另外, 以同一涂膜用日照气候计 (sunshine wetherometer, SW 0 M) 进行 3000 小时的暴露试验。耐化学品性试验所用药品分别为 10 % 盐酸、10 % NaOH、10 % 硫酸的水溶液。其结果如表

4 所示。

表 4 涂膜的变色程度评价

铝糊的种类	涂膜的变色程度			
	10 % 盐酸 斑点试验	10 % NaOH 斑点试验	10 % 硫酸 斑点试验	日照气候 计试验
实施例 1 的涂敷树脂的铝糊	○	○	○	○
比较例 2 的涂敷树脂的铝糊	△	△	○	△
M G - 51 (未处理的铝糊)	×	×	×	△

○: 无变色

△: 微有变色

×: 明显变色

由上表可见, 采用本发明实施例 1 的涂敷树脂的铝糊的涂膜在耐化学品性试验中涂膜完全没有变化。而且, 在以日照气候计进行的试验中, 采用本发明实施例 1 的涂敷树脂的铝糊的涂膜, 其涂膜外观也几乎辨认不出变化, 显示了优良的耐气候性。

实施例 10

按表 5 的涂料配比, 使用 1, 1 - 二氯乙烯型氟树脂制成树脂型涂料之后, 以棒状涂布机涂布于铝板上, 使膜厚为 30μ , 然后在 240°C 干燥 5 分钟, 制成涂膜。进行与实施例 9 同样耐化学品性斑点试验。结果, 采用实施例 1 的涂敷树脂的铝糊的涂膜, 与实施例 9 相同, 显示出了极其优良的耐化学品性。

表 5 涂料配比 (重量份)

Paraloid B - 44 ^{*1}	15.2
铝糊 (以不挥发性成分 100 % 计)	9.2
稀释剂 ^{*2}	120
NEOFLON VDF VP - 850 ^{*3}	45.6
合 计	190.0

*1 ... Rohm and Haas 公司制造

*2 ... 异佛尔酮/邻苯二甲酸二甲酯/甲苯/乙酸异丁酯/乙酸乙酯的重量比 = 45/24/15/8/8

*3 ... 大金工业公司生产

实施例 11

将实施例 1 所得的涂敷树脂的铝糊与比较例 2 所得的涂敷树脂的铝糊按照表 6 的涂料配比制成涂料之后, 与实施例 10 相同地以气喷涂装法涂装于 ABS 树脂板上, 使膜厚为 30 μ 。然后室温下干燥 24 小时后, 测定涂膜的 60 度光泽, 结果可以看出采用实施例 1 所得的涂敷树脂的铝糊的涂膜光泽为 65 % 的高值, 采用比较例 2 所得的涂敷树脂的铝糊的涂膜光泽为 53 %。

表 6 涂料配比 (重量份)

ACRYDIC A - 801 ^{*1}	100
铝糊 (以不挥发性成分 100 % 计)	5
DURANATE TPA - 100	16.2
稀释剂 ^{*2}	120
催化剂 (二月桂酸二丁酯)	1.0
合 计	242.2

*1 ... 大日本油墨化学 (株) 制造

*2 ... 乙酸乙酯/乙酸丁酯/甲苯/二甲苯/甲氧基乙酸丙酯的

重量比 = 20/30/30/15/5

实施例 12

将实施例 1 ~ 8、比较例 1 ~ 5 所得的涂敷树脂的铝糊按表 7 配比制成水基涂料, 评价其贮藏稳定性。将上述涂料 100 克分别加入到 200 毫升的锥形瓶中, 以带刻度吸移管的胶塞封口, 50℃下放置 24 小时后的产气状态如前表 2 所示。将实施例 1 所得的涂敷树脂的铝糊按表 7 配比制成水基涂料, 以气喷涂装法涂装于铝板上, 使膜厚为 30 μ 。然后 170℃下干燥 20 分钟后, 制成涂膜, 得到具有优良金属感的涂膜。

表 7 涂料配比 (重量份)

涂敷树脂的金属颜料的金属成分	2821
水溶性丙烯酸树脂 (加热残余部分 = 50%) ^{*1}	370
水溶性蜜胺树脂 (加热残余部分 = 50%) ^{*2}	100
纯 水	491
合 计	3782

*1 ... ALM ATEX W A - 911 (三井东压化学(株)制造)
中加入二甲基乙醇胺, 调整 pH 至 9.5

*2 ... CYM EL 350 (三井CYTEC (株)制造)

实施例 13

测定实施例 1 所得的涂敷树脂的铝糊、比较例 2 所得的涂敷树脂的铝糊、未经涂敷树脂处理的铝糊 (M G - 51: 旭化成工业株式会社制造) 的比表面积。其结果如表 8 所示。实施例 1 所得的涂敷树脂的铝糊的比表面积是未经涂敷树脂处理铝糊的 1.9 倍, 比较例 2 所得的涂敷树脂的铝糊的比表面积是未经涂敷树脂处理的铝糊的 3.0 倍, 由此结果可以看出实施例 1

所得的涂敷树脂的铝糊涂敷的是高度三维交联的树脂。

表 8 比表面积

	比表面积 (S) (平方米/克)	<u>涂敷树脂铝糊的 S</u> 未经涂敷处理铝糊的 S
实施例 1	10.5	1.9
比较例 2	16.3	3.0
M G - 51	5.5	—

实施例 14

除将实施例 1 所用铝糊替换为 M H - 8801 (旭化成工业株式会社制造, 金属成分含量 65 %) 外, 按实施例 1 同法制成涂敷树脂的铝糊。测定所得的涂敷树脂的铝糊耐碱性, 色差 $\Delta E = 0.3$, 显示了优良的耐碱性。

比较例 6

除将比较例 2 所用铝糊改为 M H - 8801 (旭化成工业株式会社制造, 金属成分含量 65 %) 外, 按比较例 2 同法制成涂敷树脂的铝糊。测定所得的涂敷树脂的铝糊耐碱性, 色差 $\Delta E = 3.1$ 。

实施例 15

测定实施例 14 所得的涂敷树脂的铝糊、比较例 6 所得的涂敷树脂的铝糊、未经涂敷树脂处理的铝糊 (M H - 8801: 旭化成工业株式会社制造) 的比表面积。其结果如表 9 所示。实施例 14 所得的涂敷树脂的铝糊的比表面积为未经涂敷树脂处理铝糊的 1.5 倍, 比较例 6 所得的涂敷树脂的铝糊的比表面积为未经涂敷处理的铝糊的 3.0 倍, 由此结果可以看出实施例 13 所得的涂敷树脂的铝糊涂敷的是高度三维交联的树脂。

表 9 比表面积

	比表面积 (S) (平方米/克)	<u>涂敷树脂铝糊的 S</u> 未经涂敷处理铝糊的 S
实施例 14	14.2	1.5

比较例 6	28.5	3.0
M H - 8801	9.5	-

本发明的涂敷树脂的金属颜料，由于涂敷的是高交联密度的树脂，因此耐化学品性、耐气候性以及贮藏稳定性优良。而且比表面积小，吸油量小，可以把由于涂敷树脂引起的光泽降低抑制到最低限度。

由于上述理由，本发明的涂敷树脂的金属颜料适于用于金属涂料、印刷油墨、掺合到塑料中的用途。

另外，由于本发明的金属涂料具有优良的耐气候性，因此适用于有耐久性要求的汽车车体、保险杠、侧镜等部件，贴面、屋顶、墙壁等建筑物的外部装饰，以及家电等领域。